Semiconductor device and method for manufacturing the same

Patent Number: <u>US2002195683</u>

Publication date: 2002-12-26

Inventor(s): LEE JONG-HO (KR); LEE JOO-WON (KR); LEE SANG-IN (KR); CHANG YOON-

HEE (KR); CHOI SUNG-JE (KR); KIM YEONG-KWAN (KR); LEE SEUNG-HWAN (KR); LIM JAE-SOON (KR); PARK HEUNG-SOO (KR); PARK YOUNG-WOOK

(KR)

Applicant(s):

Requested Patent: <u>JP2001111000</u>

Application Number: US20000535949 20000327

Priority Number(s): US20000535949 20000327; KR19990033520 19990814

IPC Classification: H01L29/00

EC Classification: H01L21/02B3C; H01L21/28E2C2; H01L29/51B

Equivalents: CN1284747, <u>DE10022425</u>, <u>GB2353404</u>, KR2001017820, TW436907

Abstract

A semiconductor device includes a first electrode formed of a silicon-family material, a dielectric layer formed by sequentially supplying reactants on the first electrode, and a second electrode having a work function larger than that of the first electrode, with the second electrode being formed on the dielectric layer. The first electrode and the second electrode can be a lower electrode and an upper electrode, respectively, in a capacitor structure. Also, the first electrode and the second electrode can be a silicon substrate and a gate electrode, respectively, in a transistor structure. A stabilizing layer, which is, for example, a silicon oxide layer, a silicon nitride layer, or a composite layer of the silicon oxide layer and the silicon nitride layer, for facilitating the formation of the dielectric layer by hydrophilizing the surface of the first electrode, may be formed on the first electrode. The dielectric layer can be formed by an atomic layer deposition method. Accordingly, in the semiconductor device, it is possible to improve the insulating characteristic of the dielectric layer and to increase a capacitance value in the capacitor structure

Data supplied from the esp@cenet database - 12

Description

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0001] This application is based upon and claims priority from Korean Patent Application No. 99-33520 filed Aug. 14, 1999, the contents of which are incorporated herein by reference.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] 1. Field of the Invention

[0003] The present invention relates to a semiconductor device and a method for manufacturing the same. More particularly, the present invention relates to a semiconductor device in which it is possible to improve the insulating characteristics of a high dielectric layer (a dielectric layer with a large dielectric constant) when a semiconductor material is used as a lower electrode. The invention also relates to a method for manufacturing the same.

[0004] 2. Description of the Related Art

[0005] Normally, semiconductor devices have a structure in which a dielectric layer is formed between a lower electrode and an upper electrode. For example, a transistor structure in which a dielectric layer (a gate insulating layer) and a gate electrode are sequentially formed on a silicon substrate, which operates as the lower electrode. A capacitor structure having the dielectric layer and an upper electrode are sequentially formed on the lower electrode.

[0006] The insulating characteristic of the dielectric layer which exists between the upper electrode and the lower electrode is very important. For example, the breakdown voltage characteristic of a transistor is influenced by the insulating characteristic of the dielectric layer in the transistor structure. Capacitance values vary according to the insulating characteristic of the dielectric layer in the capacitor structure. [0007] In particular, the capacitance value becomes large when the surface area and the dielectric constant of the dielectric layer in the capacitor structure are large. Thus, a polysilicon layer by which a three-dimensional structure is easily realized is used as the lower electrode. Also, a tantalum oxide layer (Ta2O5) or a BST (BaSrTiO3) layer having a high dielectric constant is used as the high dielectric layer. However, when the high dielectric layer, such as the tantalum oxide layer (Ta2O5) or the BST (BaSrTiO3) layer, is used as the dielectric layer, processes become complicated since subsequent processes are needed in order to obtain a stable capacitor. In the case of the Ta2O5 or the BST layer being used as the dielectric layer, the material of the upper and lower electrodes must be changed. Therefore, in the capacitor structure, it is necessary to improve the insulating characteristic of the high dielectric layer when a polysilicon layer is used as the lower electrode.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0008] Thus, to overcome the problems noted above with the prior art, the present invention provides a semiconductor device wherein it is possible to improve the insulating characteristic of a high dielectric layer when a silicon-family material is used as a lower electrode.

[0009] Another feature of the present invention is to provide a method suitable for manufacturing the semiconductor device.

[0010] Accordingly, to achieve the features noted above, a semiconductor device is provided, which includes a first electrode formed of a silicon-family material, a dielectric layer formed on the first electrode by sequentially supplying reactants, and a second electrode having a work function larger than that of the first electrode formed of the silicon-family material. The second electrode is formed on the dielectric layer.

[0011] In addition, the present invention provides a method for manufacturing a semiconductor device, with the method including the steps of forming a first electrode formed of a silicon-family material on a semiconductor substrate, forming a dielectric layer on the first electrode by sequentially supplying reactants, and forming a second electrode having a work function larger than that of the first electrode formed of the silicon-family material, with the second electrode being formed on the dielectric layer. [0012] The first electrode and the second electrode can be respectively used as a lower electrode and an upper electrode in a capacitor structure. Also, the first electrode and the second electrode can be

respectively used as a silicon substrate and a gate electrode in a transistor structure.

[0013] The second electrode can be formed of a metal layer, a refractory metal layer, an aluminum layer, a conductive oxide layer, a combination of the above, or a double layer in which a material layer having a work function larger than that of the silicon-family material and a polysilicon layer doped with impurities are sequentially formed.

[0014] A stabilizing layer, such as a silicon oxide layer, a silicon nitride layer, or a composite layer of the silicon oxide layer and the silicon nitride layer, for facilitating the formation of the dielectric layer by hydrophilizing the surface of the first electrode can also be formed on the first electrode. The dielectric layer can be formed by an atomic layer deposition method.

[0015] According to the present invention, the silicon-family material is used as the lower electrode. The dielectric layer is formed by an atomic layer deposition method, and the upper electrode is formed of a material layer having a work function larger than that of the lower electrode. Accordingly, it is possible to improve the insulating characteristic of the dielectric layer and to increase the capacitance value in the capacitor structure.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0016] These and other features, characteristics, and advantages of the present invention will become more apparent by describing in detail preferred embodiments thereof with reference to the attached drawings. In the drawings:

[0017] FIG. 1 is a cross-sectional view showing a semiconductor device according to a first embodiment of the present invention;

[0018] FIG. 2 shows a cross-sectional view of a semiconductor device according to a second embodiment of the present invention;

[0019] FIGS. 3A-3C and 4A-4C schematically show the barrier heights and equivalent circuits of a conventional capacitor and the capacitor according to the first embodiment, respectively;

[0020] FIG. 5 is a graph showing leakage current densities according to a voltage, of a conventional capacitor (SIS) and a MIS capacitor of the present invention;

[0021] FIG. 6 is a graph showing barrier heights of the conventional SIS capacitor and the MIS capacitor according to the present invention;

[0022] FIGS. 7 and 8 are graphs showing the leakage current densities as a function of voltage of the MIS capacitor of the present invention and the conventional SIS capacitor, respectively;

[0023] FIG. 9 is a graph showing processes of supplying and purging the respective reactants while the dielectric layer of the capacitor shown in FIG. 1 is formed by an atomic layer deposition method;

[0024] FIG. 10 is a graph showing the uniform thickness of the dielectric layer formed by the atomic layer deposition method of the present invention;

[0025] FIGS. 11A and 11B show the x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) peak value of the dielectric layer formed by the atomic layer deposition method according to the present invention;

[0026] FIGS. 12 and 13 are cross-sectional views illustrating a method for manufacturing the capacitor of the semiconductor device shown in FIG. 1; and

[0027] FIG. 14 is a graph showing the thicknesses of an aluminum oxide layer versus number of cycles in cases where a stabilizing layer is represented by the line (a), and is not formed on the surface of the lower electrode in the MIS capacitor of the present invention.

DESCRIPTION OF THE ILLUSTRATIVE EMBODIMENTS

[0028] Illustrative embodiments of the present invention will now be described with reference to the accompanying FIGURES.

[0029] FIG. 1 is a cross-sectional view showing a semiconductor device according to a first embodiment of the present invention. More specifically, the semiconductor device according to the present invention has a capacitor structure. Namely, the semiconductor device of the present invention includes lower

electrode 33 of a capacitor, dielectric layer 37, and upper electrode 39 of the capacitor used as a second electrode. All elements, lower electrode 33, dielectric layer 37 and upper electrode 39 are formed on semiconductor substrate 31, which is, i.e., a silicon substrate used as a first electrode. In FIG. 1, reference numeral 32 denotes an inter level dielectric layer.

[0030] Lower electrode 33 is formed of a layer made of a silicon-family material from which a three-dimensional structure is easily formed, e.g., a polysilicon layer doped with impurities such as phosphorus (P). Dielectric layer 37 is formed by an atomic layer deposition method in which reactants are sequentially supplied. Since dielectric layer 37 is formed by an atomic layer deposition method, the dielectric layer 37 has an excellent step coverage characteristic. Dielectric layer 37 is formed of an aluminum oxide, an aluminum hydroxide, Ta2O5, BST (BaSrTiO3), SrTiO3, PbTiO3, PbTiO3, PZT (PbZrxTi1-xO3), PLZT (PZT doped with La), Y2O3, CeO2, Nb2O5, TiO2, ZrO2, HfO2, SiO2, SiN, Si3N4 or any combination of the above. Upper electrode 39 is formed of a layer of material having a work function larger than that of lower electrode 33 formed of the silicon-family material. Upper electrode 39 is formed of a metal layer such as Al, Ni, Co, Cu, Mo, Rh, Pd, Sn, Au, Pt, Ru, and Ir, a refractory metal layer such as Ti, TiN, TiAlN, TaN, TiSiN, WN, WBN, CoSi, and W, a conductive oxide layer such as RuO2, RhO2, and IrO2, combinations of the above, or a double layer in which a material layer having a work function larger than that of the silicon-family material and a polysilicon layer doped with impurities are sequentially formed.

[0031] When upper electrode 39 has a work function larger than that of the lower electrode 33, it is possible to improve the insulating characteristic of the dielectric layer by reducing the amount of current which flows from the lower electrode 33 to the upper electrode 39 as mentioned below.

[0032] Furthermore, in the semiconductor device according to the present invention, stabilizing layer 35, which is, e.g., a silicon oxide layer, a silicon nitride layer, or a composite layer of the silicon oxide and the silicon nitride layers, facilitates the formation of dielectric layer 37, and is formed on the lower electrode 33 of the capacitor. For example, when the dielectric layer is formed using an atomic layer deposition method, stabilizing layer 35 is a hydrophilic layer which hydrophilizes the surface of lower electrode 33 in the case where the reactant supplied on lower electrode 33 is a hydrophilic material.

[0033] FIG. 2 shows a cross-sectional view of a semiconductor device according to a second embodiment of the present invention. To be specific, the semiconductor device according to the second embodiment of the present invention has a transistor structure rather than a capacitor structure as in FIG. 1. The semiconductor device according to the present invention includes silicon substrate 61, which is doped with impurities such as phosphorus (P), arsenic (As), boron (Br), and fluorine (F), used as the first electrode, gate insulating layer 65, used as the dielectric layer, and gate electrode 67, used as the second electrode.

[0034] Namely, in the semiconductor device according to the second embodiment of the present invention, silicon substrate 61 and gate electrode 67, respectively, correspond to the lower electrode and the upper electrode, compared with the semiconductor device according to the first embodiment of the present invention. In FIG. 2, reference numeral 62, which is an impurity doping region, denotes a source or drain region.

[0035] Gate insulating layer 65 is formed by an atomic layer deposition method including the sequential supply of reactants. Since gate insulating layer 65 is formed by an atomic layer deposition method, gate insulating layer 65 has an excellent step coverage characteristic. Gate insulating layer 65 is formed of an aluminum oxide, an aluminum hydroxide, Ta2O5, BST (BaSrTiO3), SrTiO3, PbTiO3, PZT, PLZT, Y2O3, CeO2, Nb2O5, TiO2, ZrO2, HfO2, SiO2, SiN, Si3N4or any combination thereof.

[0036] Gate electrode 67 is formed of a layer of material having a work function larger than that of lower electrode 61, which is formed of the silicon-family material. Gate electrode 67 is formed of a metal layer such as Al, Ni, Co, Cu, Mo, Rh, Pd, Sn, Au, Pt, Ru, and Ir, a refractory metal layer such as Ti, TiN, TiAlN, TaN, TiSiN, WN, WBN, CoSi, and W, a conductive oxide layer such as RuO2, RhO2, and IrO2, any combination thereof, or a double layer in which a layer of material having a work function larger than that of the silicon-family material and a polysilicon layer doped with impurities are sequentially formed.

- [0037] When gate electrode 67 has a work function larger than that of the silicon substrate 61, it is possible to improve the insulating characteristic of gate insulating layer 65 since it is possible to reduce the amount of current which flows from silicon substrate 61 to gate electrode 67.
- [0038] Furthermore, in the semiconductor device of the present invention, stabilizing layer 63, which is, e.g., a silicon oxide layer, a silicon nitride layer, or a composite layer of the silicon oxide and the silicon nitride layers, for facilitating the formation of gate insulating layer 65, is formed on the silicon substrate 61. For example, when the dielectric layer is formed using an atomic layer deposition method, stabilizing layer 63 is a hydrophilic layer which hydrophilizes the surface of silicon substrate 61 in the case where the reactant supplied to silicon substrate 61 is a hydrophilic material.
- [0039] The insulating characteristic of the dielectric layer will be described with reference to the first embodiment, i.e., the capacitor structure, for the sake of convenience. The description of the insulating characteristic of the dielectric layer can also be applied to the transistor structure in the second embodiment. That is to say, the lower electrode of the capacitor corresponds to the silicon substrate of the transistor and the upper electrode of the capacitor corresponds to the gate electrode of the transistor. [0040] FIGS. 3A-3C and 4A-4C schematically show the barrier heights and equivalent circuits of a conventional capacitor and the capacitor of FIG. 1, respectively.
- [0041] To be specific, FIGS. 3A-3C illustrate barrier height and equivalent circuit of the conventional capacitor. In the conventional capacitor shown in FIGS. 3A-3C, the upper and lower electrodes are formed of a polysilicon layer doped with impurities and the dielectric layer is formed of an aluminum oxide layer having a thickness of 60 A using an atomic layer deposition method (SIS capacitor). FIGS. 4A-4C depict the barrier height and equivalent circuit of the capacitor of FIG. 1. In the capacitor of FIGS. 4A-4C, which is preferably a metal-insulator-semiconductor (MIS) capacitor, the lower electrode is formed of the polysilicon layer doped with impurities as the silicon-family material layer. The dielectric layer is formed of an aluminum oxide layer having a thickness of 60 A using an atomic deposition method, and the upper electrode is formed of a TiN layer having a work function larger than that of the lower electrode. In the MIS capacitor of the present invention, the upper electrode can be formed of a double layer including the TiN layer and the polysilicon layer doped with impurities. In this case, the polysilicon layer doped with impurities controls the surface resistance from the viewpoint of the operation of the semiconductor device.
- [0042] In FIGS. 3A-3C and 4A-4C, electrons which exist in the lower electrode can move to the upper electrode by passing through a first resistance component 41 corresponding to an initial barrier (a) and a second resistance component 43 of the dielectric layer when a positive bias is applied to the upper electrode.
- [0043] In the capacitor of the present invention shown in FIGS. 4A-4C, the electrons pass through the initial barrier (a) and move toward the upper electrode having a higher barrier than the prior art capacitor when a positive bias voltage is applied to the upper electrode. At this time, since a slope is formed by the difference (b2-a) between the barrier of the lower electrode and the barrier of the upper electrode, this slope operates as a third resistance component 45 which prevents the flow of the electrons, thus preventing the electrons from flowing from the lower electrode to the upper electrode, and thus improving the insulating characteristic of the dielectric layer.
- [0044] When a negative-bias voltage is applied to the upper electrode (FIGS. 3C and 4C), it is difficult for the electrons to move from the upper electrode to the lower electrode due to fourth resistance components 47a and 47b caused by large initial barriers b1 and b2. In particular, since the initial barrier height b2 of the capacitor of the present invention in FIG. 4 is higher than the initial barrier height b1 of the capacitor in FIG. 3, the fourth resistance component 47b of the present invention is larger than the conventional fourth resistance component 47a.
- [0045] FIG. 5 is a graph showing leakage current densities according to voltage of the conventional SIS capacitor and the MIS capacitor of the present invention. FIG. 6 is a graph showing the barrier heights of the conventional SIS capacitor and the MIS capacitor of the present invention.
- [0046] To be specific, as shown in FIG. 5, when the leakage current density is 1E-7A/cm, which is

allowable in a general semiconductor device, the MIS capacitor of the present invention shows a take off point which is larger than that of the conventional SIS capacitor by 0.9 V. Such a phenomenon is caused by the difference between the barrier height of the lower electrode and the barrier height of the upper electrode as shown in FIGS. 4A and 6. In FIG. 6, the X axis denotes energy corresponding to the barrier height and a Y axis denotes the barrier height. Jmax denotes a current density at 125[deg.] C. and Jmin denotes a current density at 25[deg.] C. As shown in FIG. 6, a peak point at the positive bias voltage denotes energy corresponding to the barrier height. The peak point is 1.42 eV in the conventional SIS capacitor and 2.35 eV in the MIS capacitor according to the present invention.

[0047] The difference between the barrier height of the conventional SIS capacitor and the barrier height of the MIS capacitor according to the present invention is 0.93 eV. This difference is equivalent to the difference (b2-a) with reference to FIG. 4A. Therefore, the MIS capacitor according to the present invention has a take off point larger than that of the conventional SIS capacitor by the difference (b2-a). That is to say, since the MIS capacitor according to the present invention can withstand a leakage current density corresponding to a voltage difference of about 0.9 V, it is possible to reduce the thickness of the dielectric layer, and thus, to increase capacitance.

[0048] FIGS. 7 and 8 are graphs showing leakage current densities according to the voltage of the MIS capacitor and the conventional SIS capacitor, respectively.

[0049] To be specific, in a general reference value where the leakage current density is about 1E-7A/cmand the voltage is 1.2 V, it is possible to allow an equivalent oxide layer to have the thickness of 28 A in the case of the MIS capacitor according to the present invention and to allow an equivalent oxide layer to have the thickness of 41 A in the case of the conventional SIS capacitor. The reason for this is because the take-off point of the MIS capacitor according to the present invention is larger than that of the SIS capacitor by a margin of about 0.9 V as mentioned above.

[0050] The method of manufacturing the semiconductor device according to the first embodiment, i.e., the capacitor structure, will now be described. The description of the method of manufacturing the semiconductor device of FIG. 1, the capacitor structure, can be applied to the structure of the transistor of the second embodiment. Namely, the lower electrode of the capacitor corresponds to the silicon substrate of the transistor and the upper electrode of the capacitor corresponds to the gate electrode of the transistor. A method of forming the capacitor dielectric layer according to the present invention will be described first.

[0051] FIG. 9 is a graph showing processes of supplying and purging the respective reactants when the dielectric layer of the capacitor shown in FIG. 1 is formed by an atomic layer deposition method. FIG. 10 is a graph showing the uniform thickness of the dielectric layer formed by the atomic layer deposition method. FIGS. 11A-11B illustrate the x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) peak value of the dielectric layer formed by the atomic layer deposition method.

[0052] More specifically, the capacitor dielectric layer according to the present invention is formed by the atomic layer deposition method, which has an excellent step coverage characteristic. In the present embodiment, a case where the dielectric layer is formed of an aluminum oxide layer will be used as an example. In the atomic layer deposition method, a cycle, where a reaction gas (a reactant) containing aluminum is supplied to a chamber, then purged by an inert gas, and then an oxidizing gas is supplied to the chamber, then purged by the inert gas, is repeated. Therefore, the atomic layer deposition method according to the present invention includes an atomic layer epitaxy (ALE), a cyclic chemical vapor deposition (CVD), a digital CVD, and an AlCVD.

[0053] To be specific, as shown in FIG. 9, the aluminum oxide layer is formed on the semiconductor substrate, for example, the silicon substrate, by repeating several times, the cycle in which the reactant containing aluminum such as TMA[Al(CH3)3], Al(CH3)Cl, and AlCl3is supplied to the chamber, then purged by the inert gas, and an oxidizing gas such as H2O, N2O, NO2, and O3 is supplied to the chamber, then purged by the inert gas. Namely, the aluminum oxide layer is formed by sequentially supplying a first reactant containing aluminum and a second reactant, which is an oxidizing gas. In the present embodiment, TMA is used as the reactant containing aluminum and H2O gas is used as the

oxidizing gas.

[0054] The aluminum oxide layer obtained by using these gases has an exceptional, uniform thickness according to the measurement positions shown in FIG. 10. In FIG. 10, among the points used for measurement, one point is at the center of a semiconductor wafer, four points are spaced apart by 90[deg.] on the circumference of a circle having a diameter of 1.75 inches, and the other four points are spaced apart by 90[deg.] on the circumference of a circle having a diameter of 3.5 inches. [0055] When the aluminum oxide layer is XPS, measured as shown in FIGS. 11A and 11B, only Al-O and O-O peaks are found. This confirms that the aluminum oxide layer is formed of oxygen and aluminum. In FIGS. 11A and 11B, the X axis denotes binding energy and the Y axis denotes counts. [0056] FIGS. 12 and 13 are cross-sectional views explaining a method of manufacturing the capacitor of the semiconductor device shown in FIG. 1.

[0057] FIG. 12 shows the steps of forming lower electrode 33 and stabilizing layer 35. Inter level dielectric layer 32 is formed on the semiconductor substrate, for example, the silicon substrate, and a hole is formed therein. Lower electrode 33 which contacts semiconductor substrate 31 through the contact hole is formed on semiconductor substrate 31, with inter level dielectric layer 32 also being formed on substrate 31. In particular, since lower electrode 33 is formed as a silicon-family material layer such as a polysilicon layer doped with impurities, lower electrode 33 can be formed to have various three-dimensional structures.

[0058] Stabilizing layer 35 is formed to a thickness of 1 to 40 A to cover lower electrode 33 so that the dielectric layer, later formed on the surface of lower electrode 33, will be formed stably. Stabilizing layer 35 is formed of a silicon nitride layer using a nitrogen-family gas, by a process with a thermal hysteresis such as a rapid thermal process (RTP), an annealing process, or a plasma process, or using a reactant including silicon and nitrogen, at a temperature of 900[deg.] C. and for a period of three hours. Also, stabilizing layer 35 can be formed of a silicon oxide layer using an oxygen-family gas by an annealing process, a thermal ultra-violet (UV) process, or a plasma process. In the present embodiment, the RTP is performed for about 60 seconds or the UV ozone process is performed at a temperature of 450[deg.] C. for three minutes, using a nitrogen source, for example, NH3 gas.

[0059] The role of stabilizing layer 35 will be described with reference to FIG. 14. FIG. 14 shows the thicknesses in A of the aluminum oxide layer according to the number of cycles when the stabilizing layer is formed on the surface of the lower electrode (a) and when the stabilizing layer is not formed (b) on the surface of the lower electrode, as in the MIS capacitor according to the present invention. [0060] Stabilizing layer 35 allows the dielectric layer to be stably formed in a subsequent process. Since the surface of the polysilicon, which is lower electrode 33, is doped with impurities and is generally in a hydrophobic state, when the dielectric layer is formed using water vapor as the oxidizing gas, it is not possible to stably form the aluminum oxide layer on hydrophobic lower electrode 33. That is, when stabilizing layer 35 is not formed as shown in (b) of FIG. 14, the aluminum oxide layer begins to grow after an incubation period of 10 cycles. However, when stabilizing layer 35 is formed, the surface of lower electrode 33 is changed to be hydrophilic. Accordingly, it is possible to stably form the aluminum oxide layer without the incubation period as shown in (a) of FIG. 14. In the present embodiment, stabilizing layer 35 is formed. However, the formation of the stabilizing layer may be omitted if necessary.

[0061] FIG. 13 shows steps of forming dielectric layer 37. The aluminum oxide layer is formed on lower electrode 33 to a thickness of about the size of one atom, for example, about 0.5 to 100 A, by sequentially injecting the aluminum source and the oxidizing gas into the chamber. Dielectric layer 37 is formed of the aluminum oxide layer to a thickness of about 10 to 300 A by repeatedly performing the step of forming the aluminum oxide layer having a thickness of about the size of one atom. Dielectric layer 37 formed as mentioned above has an excellent step coverage due to the process characteristic of the atomic layer deposition method. For example, it is possible to have a step coverage of more than 98% in a structure having an aspect ratio of 9:1.

[0062] After forming dielectric layer 37, a post-thermal treatment is performed in order to remove

impurities, to densify the dielectric layer, and to obtain a stoichiometric dielectric layer of high quality. The post-thermal treatment can be performed using an UV ozone process, nitrogen annealing, oxygen annealing, wet oxidation, an RTP using gas including oxygen or nitrogen such as N2, NH3, O2, and N2O, or vacuum annealing with a thermal hysteresis for a period of three hours at the temperature of 900[deg.] C. Results obtained by performing some of the above processes are shown in Table 1.

TABLE 1

Thickness of dielectricOxygenUV ozoneOxygen RTP layer ()annealingprocessannealingNitrogen 28 0.7 (28.6)0.45 (27.6)0.9 (28.0) 311.25 (30.9)1.55 (31.2)1.30 (30.2)1.6 (30.3) 33 1.8 (33.1)2.05 (33.6)1.85 (32.5)2.1 (32.6)

[0063] In Table 1, oxygen annealing is performed at a temperature of 750[deg.] C. for 30 minutes. The UV ozone process is performed with an energy of 20 milliwatts for 10 minutes. The oxygen RTP is performed at a temperature of 750[deg.] C. for three minutes. Nitrogen annealing is performed at a temperature of 750[deg.] C. for three minutes. The values of Table 1 denote refractive indices after the post-thermal treatment and the parenthesized numbers denote the thicknesses of the dielectric layer, in A, after the thermal treatment. As shown in Table 1, samples on which the UV ozone process and nitrogen annealing are performed produce the best results in terms of the thickness of the dielectric layer and the refractive index. In the present embodiment, the post-thermal treatment is performed after forming the dielectric layer. However, performing the post-thermal treatment may be omitted. [0064] Then, as shown in FIG. 1, upper electrode 39 is formed on dielectric layer 37. Upper electrode 39 is formed of the material layer having the work function larger than that of the lower electrode formed of the silicon-family material as mentioned above. Upper electrode 39 is formed of a metal layer such as Al, Ni, Co, Cu, Mo, Rh, Pd, Sn, Au, Pt, Ru, and Ir, a refractory metal layer such as Ti, TiN, TiAlN, TaN, TiSiN, WN, WBN, CoSi, and W, a conductive oxide layer such as RuO2, RhO2, and IrO2, any combination of the above, or a double layer in which a material layer having a work function larger than that of the silicon-family material and a polysilicon layer doped with impurities are sequentially formed. In the present embodiment, the upper electrode is formed of a double layer, with a TiN layer and a polysilicon layer doped with impurities.

[0065] As mentioned above, in the semiconductor device according to the present invention, the dielectric layer is formed by an atomic layer deposition method and the upper electrode is formed of a material layer having a work function larger than that of the lower electrode when the normally-used silicon-family material layer, for example, the polysilicon layer doped with impurities, is used as the lower electrode. By doing so, it is possible to improve the insulating characteristic of the dielectric layer and to increase the capacitance value in the capacitor structure.

[0066] While the present invention has been described herein with reference to illustrative embodiments for particular applications, it should be understood that the invention is not limited thereto. Those having ordinary skill in the art and access to the teachings provided herein will recognize additional modifications, applications, embodiments and substitution of equivalents all fall within the scope of the invention. Accordingly, the invention is not to be considered as limited by the foregoing description, but instead is limited by the scope of the appended claims.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Claims

What is claimed is:

- 1. A semiconductor device, comprising:
 a first electrode formed of a silicon-family material;
 a dielectric layer formed by sequentially supplying reactants on the first electrode; and
 a second electrode having a work function larger than that of the first electrode, the second electrode
 being formed on the dielectric layer.
- 2. The semiconductor device of claim 1, wherein the dielectric layer is formed of a material selected from the group consisting of an aluminum oxide, an aluminum hydroxide, Ta2O5, BST (BaSrTiO3), SrTiO3, PbTiO3, PZT, PLZT, Y2O3, CeO2, Nb2O5, TiO2, ZrO2, HfO2, SiO2, SiN, Si3N4 and combinations thereof.
- 3. The semiconductor device of claim 1, wherein the second electrode is formed of a member selected from the group consisting of a metal layer, a refractory metal layer, a conductive oxide layer, a combination of the above, and a double layer in which a material layer having a work function larger than that of the silicon-family material and a polysilicon layer doped with impurities are sequentially formed.
- 4. The semiconductor device of claim 3, wherein the metal layer is formed of a metal selected from the group consisting of Al, Ni, Co, Cu, Mo, Rh, Pd, Sn, Au, Pt, Ru, and Ir, the refractory metal layer is formed of a metal selected from the group consisting of Ti, TiN, TiAlN, TaN, TiSiN, WN, WBN, CoSi, and W, and the conductive oxide layer is formed of an oxide selected from the group consisting RuO2, RhO2, and IrO2.
- 5. The semiconductor device of claim 1, wherein a stabilizing layer for facilitating the formation of the dielectric layer by hydrophilizing the surface of the first electrode is formed on the first electrode.
- 6. The semiconductor device of claim 5, wherein the stabilizing layer is a member of the group comprising a silicon oxide layer, a silicon nitride layer, and a composite layer of the silicon oxide layer and the silicon nitride layer.
- 7. The semiconductor device of claim 1, wherein the dielectric layer is formed by an atomic layer deposition method.
- 8. The semiconductor device of claim 7, wherein a reaction gas and a purging gas are sequentially supplied to a chamber in the atomic layer deposition method.
- 9. A semiconductor device, comprising: a lower electrode of a capacitor formed of a silicon-family material; a dielectric layer formed by sequentially supplying reactants on the lower electrode; and an upper electrode of a capacitor formed on the dielectric layer and having a work function larger than that of the lower electrode.
- 10. The semiconductor device of claim 9, wherein the upper electrode is formed of one of a metal layer, a refractory metal layer, a conductive oxide layer, a combination of the above, and a double layer in which a material layer having a work function larger than that of the silicon-family material and a polysilicon layer doped with impurities are sequentially formed.
- 11. The semiconductor device of claim 9, wherein a stabilizing layer for facilitating the formation of the dielectric layer by hydrophilizing the surface of the lower electrode is formed on the lower electrode.
- 12. The semiconductor device of claim 11, wherein the stabilizing layer is one of a silicon oxide layer, a

silicon nitride layer, and a composite layer of the silicon oxide layer and the silicon nitride layer.

- 13. The semiconductor device of claim 9, wherein the dielectric layer is formed by an atomic layer deposition method.
- 14. The semiconductor device of claim 13, wherein a reaction gas and a purging gas are sequentially supplied to a chamber in the atomic layer deposition method.
- 15. A semiconductor device, comprising:
- a silicon substrate;
- a gate insulating layer formed by sequentially supplying reactants on the silicon substrate; and a gate electrode formed on the gate insulating layer and having a work function larger than that of the silicon substrate.
- 16. The semiconductor device of claim 15, wherein the gate electrode is formed of one of a metal layer, a refractory metal layer, a conductive oxide layer, a combination of the above, and a double layer in which a material layer having a work function larger than that of the silicon-family material and a polysilicon layer doped with impurities are sequentially formed.
- 17. The semiconductor device of claim 15, wherein a stabilizing layer for facilitating the formation of the gate insulating layer by hydrophilizing the surface of the silicon substrate is formed on the silicon substrate.
- 18. The semiconductor device of claim 17, wherein the stabilizing layer is one of a silicon oxide layer, a silicon nitride layer, and a composite layer of the silicon oxide layer and the silicon nitride layer.
- 19. The semiconductor device of claim 15, wherein the gate insulating layer is formed by an atomic layer deposition method.
- 20. The semiconductor device of claim 19, wherein a reaction gas and a purging gas are sequentially supplied to a chamber in the atomic layer deposition method.
- 21. A method for manufacturing a semiconductor device, comprising the steps of: forming a first electrode of a silicon-family material on a semiconductor substrate; forming a dielectric layer by sequentially supplying reactants on the first electrode; and forming a second electrode having a work function larger than that of the first electrode, the second electrode being formed on the dielectric layer.
- 22. The method of claim 21, wherein the step of forming the dielectric layer includes the step of using a material selected from the group consisting of an aluminum oxide, an aluminum hydroxide, Ta2O5, BST (BaSrTiO3), SrTiO3, PbTiO3, PZT, PLZT, Y2O3, CeO2, Nb2O5, TiO2, ZrO2, HfO2, SiO2, SiN, Si3N4 and combinations thereof.
- 23. The method of claim 21, wherein the step of forming the second electrode includes the step of using a member selected from the group consisting of a metal layer, a refractory metal layer, a conductive oxide layer, a combination of the above, and a double layer in which a material layer having a work function larger than that of the silicon-family material and a polysilicon layer doped with impurities are sequentially formed.
- 24. The method of claim 23, wherein the step of using a metal layer includes the step of using a metal selected from the group consisting of AI, Ni, Co, Cu, Mo, Rh, Pd, Sn, Au, Pt, Ru, and Ir, the step of using a refractory metal layer includes the step of using a refractory metal selected from the group consisting

- of Ti, TiN, TiAlN, TaN, TiSiN, WN, WBN, CoSi, and W, and the step of using the conductive oxide layer includes the step of using a conductive layer formed of an oxide selected from the group consisting RuO2, RhO2, and IrO2.
- 25. The method of claim 21, further comprising a step of forming a stabilizing layer for facilitating the formation of the dielectric layer on the first electrode after the step of forming the first electrode.
- 26. The method of claim 25, wherein the step of forming the stabilizing layer includes the step of selecting the stabilizing layers from one of a silicon oxide layer, a silicon nitride layer, and a composite layer of the silicon oxide layer and the silicon nitride layer.
- 27. The method of claim 21, wherein the step of forming the dielectric layer includes using an atomic layer deposition method.
- 28. The method of claim 27, wherein the atomic layer deposition method includes the steps of sequentially supplying a reaction gas and a purging gas to a chamber.
- 29. The method of claim 21, further comprising a step of performing post-thermal treatment after the step of forming the dielectric layer.
- 30. A method for manufacturing a semiconductor device, comprising the steps of: forming a lower electrode of a capacitor of a silicon-family material on a semiconductor substrate; forming a dielectric layer by sequentially supplying reactants on the lower electrode; and forming an upper electrode of a capacitor having a work function larger than that of the lower electrode, the upper electrode being formed on the dielectric layer.
- 31. The method of claim 30, wherein the step of forming the upper electrode includes the step of forming the upper electrode from one of a metal layer, a refractory metal layer, an aluminum layer, a conductive oxide layer, a combination of the above, and a double layer in which a material layer having a work function larger than that of the silicon-family material and a polysilicon layer doped with impurities are sequentially formed.
- 32. The method of claim 30, further comprising a step of forming a stabilizing layer for facilitating the formation of the dielectric layer by hydrophilizing the surface of the lower electrode after the step of forming the lower electrode.
- 33. The method of claim 32, wherein the step of forming the stabilizing layer includes the step of forming the stabilizing electrode from one of a silicon oxide layer, a silicon nitride layer, and a composite layer of the silicon oxide layer and the silicon nitride layer.
- 34. The method of claim 30, wherein the step of forming the dielectric layer includes the step of using an atomic layer deposition method.
- 35. The method of claim 34, wherein the atomic layer deposition method includes the steps of sequentially supplying a reaction gas and a purging gas to a chamber.
- 36. The method of claim 30, further comprising a step of performing post-thermal treatment after the step of forming the dielectric layer.
- 37. A method for manufacturing a semiconductor device, comprising the steps of: forming a gate insulating layer by sequentially supplying reactants on a silicon substrate; and forming a gate electrode having a work function larger than that of the silicon substrate on the gate insulating layer.

- 38. The method of claim 37, wherein the step of forming the gate electrode includes the step of forming the gate electrode of one of a metal layer, a refractory metal layer, a conductive oxide layer, a combination of the above, and a double layer in which a material layer having a work function larger than that of the silicon-family material and a polysilicon layer doped with impurities are sequentially formed.
- 39. The method of claim 37, further comprising a step of forming a stabilizing layer for facilitating the formation of the gate insulating layer by hydrophilizing the silicon substrate before forming the gate insulating layer.
- 40. The method of claim 39, wherein the step of forming the stabilizing layer includes forming the stabilizing layer from one of a silicon oxide layer, a silicon nitride layer, and a composite layer of the silicon oxide layer and the silicon nitride layer.
- 41. The method of claim 37, wherein the step of forming the gate insulating layer includes using an atomic layer deposition method.
- 42. The method of claim 37, further comprising a step of performing post-thermal treatment after the step of forming the gate insulating layer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-111000 (P2001-111000A)

(43)公開日 平成13年4月20日(2001.4.20)

(51) Int.Cl.7		識別記号		FΙ			;	テーマコード(参考)
H01L	27/105			H 0 1	L 21/316		X	
	21/316				21/318		M	
	21/318				27/10		4 4 4 A	
	27/04				27/04		С	
	21/822				27/10		444B	
			審査請求	未請求	請求項の数42	OL	(全 11 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-242995(P2000-242995)	(71)出願人	390019
			三星電
(22)出願日	平成12年8月10日(2000.8.10)		大韓民
		(72)発明者	金 绨
(31)優先権主張番号	99P33520		大韓民
(32)優先日	平成11年8月14日(1999.8.14)		番地
(33)優先権主張国	韓国(KR)	(72)発明者	朴男
			大韓民
			-1 -11 ≥

9839

電子株式会社

民国京畿道水原市八達区梅攤洞416

笑 寛

民国京畿道抱川郡抱川邑新邑里39-11

夷 秀

民国ソウル特別市松坡区芳▲い▼洞

オリンピックアパート319棟1601号

(74)代理人 100072349

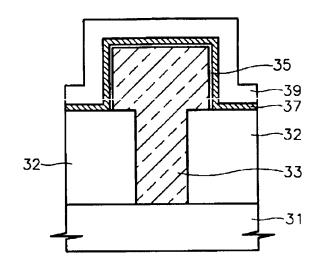
弁理士 八田 幹雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体素子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 半導体素子及びその製造方法を提供する。 【解決手段】 シリコン系物質で構成された第1電極 と、前記第1電極の表面を親水性化させて誘電体膜の形 成を容易にする安定化膜と、反応物を順次供給して形成 された前記誘電体膜と、前記誘電体膜上に形成された、 前記シリコン系物質で構成された第1電極より仕事関数 が大きい第2電極とを含んで成ることを特徴とする半導 体素子およびその製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン系物質で構成された第1電極と、前記第1電極上に反応物を順次供給して形成された誘電体膜と 前記誘電体膜上に形成された、前記シリコン系物質で構成された第1電極より仕事関数が大きい第2電極とを含んで成ることを特徴とする半導体素子【請求項2】 前記誘電体膜はアルミニウム酸化物 アルミニウム水酸化物 $Ta_{2}O_{1}$ BST SrT1 O_{1} PbTiO、PZT PLZT、 $Y_{1}O_{2}$ C+O1 Nb $2O_{2}$ 、 TiO_{2} 、 ZrO_{2} Hf O_{3} 、 SiO_{2} SiNおよびSi 、 N_{4} からなる群より選択される1または2以上より成ることを特徴とする請求項1に記載の半導体素子

【請求項3】 前記第2電極は金属膜、高融点金属膜および導電性酸化膜からなる群より選択される1もしくは2以上より成るか、または前記シリコン系物質より仕事関数が大きい物質膜と不純物がトービングされたホリシリコン膜とが順次形成された工重膜であることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体素子

【請求項4】 前記金属膜はAI、Ni、Co Cu、Mo、Rh、Pd、Sn、Au Pt、RuおよびIrからなる群より選択されて成り 前記高融点金属膜はTi、TiN TiAIN、TaN、TiSiN、WN WEN、CoSiおよびWからなる群より選択されて成り、前記導電性酸化膜はRuO」、RhO」およびIrの」からなる群より選択されて成ることを特徴とする請求項3に記載の半導体素子。

【請求項5】 前記第1電極上に前記第1電極の表面を 親水性化させて前記誘電体膜の形成を容易にする安定化 膜が形成されてなることを特徴とする請求項1~4のい ずれが1項に記載の半導体素子。

【請求項6】 前記安定化膜はレリコン酸化膜、シリコン窒化膜区はこれらの複合膜であることを特徴とする請求項5に記載の半導体素子

【請求項7】 前記誘電体膜は原子層業者法により形成された膜であることを特徴とする請求項1×6のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項8】 前記原子層蒸着法はチャンパーに反応が スとパージングガスとを順次供給する方法であることを 特徴とする請求項7に記載の半導体素子。

【請求項9】 シリコン系物質で構成されたキャパンクの下部電極と、前記下部電極上に反応物を順次供給して 形成された誘電体膜と、前記誘電体膜上に形成された。 前記シリコン系物質で構成された下部電極より仕事関数 が大きいキャパシタの上部電極とを含んで成ることを特 徴とする半導体素子

【請求項10】 前記上部電極は金属膜、高融点金属膜 および導電性酸化膜からなる群より選択される1もしく は2以上より成るか、またはシリコン系物質より仕事関 数が大きい物質膜と不純物がドーヒングされたホリシリ コン膜とが順次形成された三重膜であることを特徴とする請求項9に記載の半導体素子

【請求項11】 前記下部電極上に前記下部電極の表面を親水性化させて前記誘電体膜の形成を容易にする安定 化膜が形成されてなることを特徴とする請求項りまたは 1つに記載の半導体素子

【請求項10】 前記安定化模はシリコン酸化模 シリコン窒化膜 くはこれらの複合膜であることを特徴とする請求項11(に記載の半導体素子

【請求項13】 前記誘電体膜は原子層蒸着法により形成された膜であることを特徴とする請求項 + ~ 1 2のにずれか1項に記載の半導体素子

【請求項14】 前記原子層素着法はチャンパーに反応 ガスとハージンクガスとを順次供給する方法であること を特徴とする請求項1分に記載の半導体素子

【請求項15】 シリコン基板と、前記シリコン基板上 に反応物を順次供給して形成されたゲート絶縁膜と、前 記ゲート絶縁膜上に形成された前記シリコン基板より仕 事関数が大きいケート電極とを含んで成ることを特徴と する半導体素子

【請求項1 6】 前記ゲート電極は金属膜、高融点金属膜および導電性酸化膜からなる群より選択される1もしくは2以上より成るが、またはシリコン系物質より仕事関数が大きい物質膜と下純物がドーヒングされたポリシリコン膜とが順次形成された二重膜であることを特徴とする請求項15に記載の半導体素子。

【請求項17】 前記シリコン基板上に前記シリコン基板の表面を親水性化させて前記デート絶縁膜の形成を容易にする安定化膜が形成されてなることを特徴とする請求項15または16に記載の半導体素子

【請求項18】 前記安定化膜はシリコン酸化膜、シリコン窒化膜ではこれらの複合膜であることを特徴とする 請求項17に記載の半導体素子

【請求項19】 前記ゲート絶縁膜は原子層落着法により形成された膜であることを特徴とする請求項15~18のいずれか1項に記載の半導体素子

【請求項20】 前記原子層蒸着法はチャンバーに反応 ガスとパーンングガスとを順次供給する方法であること を特徴とする請求項19に記載の半導体素子。

【請求項21】 半導体基板上にシリコン系物質で構成された第1電極を形成する段階と、前記第1電極上に、反応物を順次供給して誘電体膜を形成する段階と、前記誘電体膜上に 前記シリコン系物質で構成された第1電極より仕事関数が大きい第2電極を形成する段階とを含む半導体素子の製造方法

【請求項22】 前記誘電体膜はアルミニウム酸化物、 アルミニウム水酸化物、 $Ta_{\ell}O_{\ell}$ 、 $BST_{\ell}SrT_{\ell}O_{\ell}$ 、 $PbT_{\ell}O_{\ell}$ 、 $PZT_{\ell}PLZT_{\ell}Y_{\ell}O_{\ell}$ Ce O_{ℓ} Nb $_{\ell}O_{\ell}$ 、 $T_{\ell}O_{\ell}$ 、 ZrO_{ℓ} . HfO_{ℓ} 、Si O_{ℓ} 、 $SiNbkOSi_{\ell}N_{\ell}$ からなも群より選択される 1または2以上より成ることを特徴とする請求項21に 記載の半導体素子の製造方法。

【請求項23】 前記第2電極は金属膜、高融点金属膜および導電性酸化膜からなる群より選択される1もしくは2以上より成るか、またはシリコン系物質より仕事関数が大きい物質膜と不純物がドービングされたポリシリコン膜とが順次形成された。「重膜であることを特徴とする請求項21または22に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項24】 前記金属機はAI、Ni、Co、Cu、Mo、Rh、Pd、Sn、Au、Pt、RuおよびIrからなら群より選択されて成り、前記高融点金属機はTi、TiN、TiAIN、TiN、TiSiN、WN、WBN、CoSiおよびWからなる群より選択されて成り。前記導電性酸化膜はRuO。RhO。およびIrO。からなる群より選択されて成ることを特徴とする請求項23に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項25】 前記第1電極を形成する段階後 前記 第1電極上に前記誘電体膜の形成を容易にする安定化膜 をさらに形成することを特徴とする請求項21~24の いずれか1項に記載の半導体素子の製造方法

【請求項26】 前記安定化脱ばシリコン酸化膜、シリコン電化膜ではこれらの複合膜であることを特徴とする 請求項25に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項27】 前記誘電体膜は原子層業着法により形成することを特徴とする請求項21から26のいずれか 1項に記載の半導体素子の製造方法

【請求項28】 前記原子層蒸着法はチャンバーに反応 ガスとバージングガスとを順次供給する方法であること を特徴とする請求項27に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項29】 前記誘電体膜を形成する段階後。後熱処理をすることを特徴とする請求項21~28のいずれか1項に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項30】 半導体基板上に、シリコン系物質で構成されたキャパシタの下部電極を形成する段階と 前記下部電極上に、反応物を順次供給して誘電体膜を形成する段階と、前記誘電体膜上に、シリコン系物質で構成された下部電極より仕事関数が大きいキャパシタの上部電極を形成する段階とを含んで成ることを特徴とする半導体素子の製造方法

【請求項31】 前記上部電極は金属膜、高融点金属膜および導電性酸化膜からなる群より選択される1もしくは己以上であるか、またはシリコン系物質より仕事関数が大きい物質膜と不純物がドーピングされたポリシリコン膜とが順次形成された二重膜であることを特徴とする請求項30に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項32】 前記下部電極を形成する段階後、前記 下部電極上に前記下部電極表面を親水性化させて前記誘 電体膜の形成を容易にする安定化膜を形成することを特 徴とする請求項30または31に記載の半導体素子の製造方法

【請求項33】 前記安定化膜はシリコン酸化膜、シリコン能化膜 人はこれらの複合膜であることを特徴とする請求項32に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項34】 前記誘電体膜は原子層蒸着法により形成することを特徴とする請求項30~33のいずれか1項に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項33】 前記原子層蒸着法はチャンパーに反応 ガスとパージングガスとを順次供給する方法であること を特徴とする請求項34に記載の半導体素子の製造方 法

【請注項30】 前記誘電体膜を形成する段階後、後熱処理をすることを特徴とする請求項30~35のいずれか1項に記載の半導体素子の製造方法

【請求項37】 シリコン基板上に、反応物を順次供給 してゲート絶縁膜を形成する段階と、前記ゲート絶縁膜 上に、前記シリコン基板より仕事関数が大きいゲート電 極を形成する段階とを含むことを特徴とする半導体素子 の製造方法

【請求項38】 前記ゲート電極は金属膜、高融点金属膜および導電性酸化膜からなる群より選択される1もしくは2以上であるが、またはシリコン系物質より仕事関数が大きい物質膜と不純物がドービングされたポリシリコン膜とが順次形成された二重膜であることを特徴とする請求項37に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項30】 前記ゲート絶縁膜を形成する前に、前記シリコン基板を親水性化させて前記ゲート絶縁膜の形成を容易にする安定化膜を形成することを特徴とする請求項37または38に記載の半導体素子の製造方法

【請求項10】 前記安定化膜はシリコン酸化膜、シリコン窒化膜又はこれらの複合膜であることを特徴とする請求項39に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項41】 前記ゲート絶縁膜は原子層蒸着法により形成することを特徴とする請求項37~40のいずれか1項に記載の半導体素子の製造方法

【請求項42】 前記ゲート絶縁膜を形成する段階後、 後熱処理をすることを特徴とする請求項37~41のいずれか1項に記載の半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【金明の属する技術分野】本発明は半導体素子及びその製造方法に係り、より詳しくはシリコン系物質を下部電極として採用する時、高誘電体膜(誘電率が高い誘電体膜)の絶縁特性を向上させ得る半導体素子及びその製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】一般に、半導体素子は下部電極と上部電極との間に誘電体膜が形成される構造を含んている。例えば、下部電極の役割を果たすシリコン基板上に誘電体

膜(ゲート絶縁膜)及び上部電極の役割を果たすゲート電極が順次形成されたトランジスクの構造が挙げられる。 マード部電極上に誘電体膜及び上部電極が順次に形成されたキャバンタの構造が挙げられる。

【 100) 8 】 ところで 前記上部電極と下部電極との間に存在する誘電体膜の絶縁特性は非常に重要である。例えば トランジスクの耐圧特性は誘電体膜の絶縁特性により在右される。キャバンタでは誘電体膜の絶縁特性によりキャバンタンで値の差が発生する。

【ロロロ4】特に キャパンタ構造においては誘電体膜 の表面積が広くて誘電体膜の誘電率が高いほどキャバシ タンス値が高くなる。従って、三次元構造を具現化しや すいポリシリコン膜を下部電極にする方法や、誘電率が、 高いタンタル酸化膜 (Ta; 〇·) やBST膜 (BaSr T: O:) を誘電体膜として採用する方法が用いられて いる。しかし、タンタル酸化膜(Ta゚の゚) やBST膜 (BaSrTi○)といった高誘電体膜を採用する場。 合には、安定したキャバシタを得るために後工程を追加 する必要があるため工程が複雑になる。また、ポリシリ コンを電極として使用し、タンタル酸化膜を誘電体膜と して使用すると、ボリシリコン電極と誘電体膜との界面 にシリコン酸化膜が形成されキャパシタンスが低下する 問題があり、ポリンリコンを電極として使用し、BST 膜を誘電体膜として使用すると、漏れ電流が大きい問題 があり、これらの問題に対応するためには電極の物質を 変えなければならなかった。

【11005】そこで、従来のものに比べてより優れた絶縁特性を有する半導体素子が求められていた。例えば、キャパシタ構造においてボリンリコン膜などのシリコン系物質を下部電極として使用する場合に。これまで以上に高誘電体膜の絶縁特性を向上させる半導体素子が求められていた。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はシリコン系物質を下部電極として採用する時、高誘電体膜の絶縁特性を向上させ得る半導体素子を提供することにある。

【ロロロフ】ス、本発明の他の目的は好適な前記半導体 素子の製造方法を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の半導体素子はシリコン系物質で構成された第1電極と 前記第1電極上に反応物を順次供給して形成された。前記シリコン系物質で構成された第1電極より仕事関数が大きい第2電極とを含む。上部電極を前記下部電極より仕事関数が大きい物質膜で構成することにより、誘電体膜の絶縁特性を向上させられ、キャバシタ構造ではキャバシタンス値を高められる。

【0009】前記誘電体膜はアルミニウム酸化物 アル

ミニウム水酸化物、 Ta_2O_{+} BST $SrTiO_{+}$ PbTiO $_{+}$ PZT、PLZT, Y_1O_{+} CeO_{+} N b_1O_{+} 、 TiO_{+} 、 ZrC_{+} 、 HfO_{+} 、 SiO_{+} 、 SiO_{+} および Si_4N_4 からなる群より選択される1または2以上より成ることが好ましい

【 10110】前記第2電極は全属膜、高融点全属膜および導電性酸化膜がらなる群より選択される1もしくほ2以上より成るが、または前記シリコン系物質より仕事関数が大きい物質膜と不純物がトーセングされたホリシリコン膜とが順次形成された二重膜であることが好まし

【0.0.1.1】前記金属膜はA.1.、N.i.、C.o. C.u.、M.o. R.h., P.d. S.n., A.u., P.t., R.u. D.t. C.v. D.t. D.t.

【①①12】前記第1電極上に前記第1電極の表面を親水性化させて前記誘電体膜の形成を容易にする宏定化膜が形成されてなることが好ましい。

【 ① 0 1 3 】前記安定化膜はシリコン酸化膜。シリコン 窒化膜又はこれらの複合膜であることが好ましい

【① 0.1.4】前記誘電体膜は原子層蒸着法により形成された膜であることが好ましい。

【①①15】前記原子層蒸着法はチャンバーに反応力ス とパージングガスとを順次供給する方法であることが好ましい

【①①16】また本発明は、半導体基板上にシリコン系物質で構成された第1電極を形成する段階と、前記第1電極上に、反応物を順次供給して誘電体膜を形成する段階と、前記誘電体膜上に、前記シリコン系物質で構成された第1電極より仕事関数が大きい第2電極を形成する段階とを含む半導体素子の製造方法である。

【 0.0.1.7】前記誘電体膜はアルミニウム酸化物、アルミニウム水酸化物、 $T.a_1.O_{\epsilon}$ 、 $B.S.T...S.r.T.i.O_{\epsilon}$ 、 $P.b.T.i.O_{\epsilon}$ 、 $P.Z.T...F.L.Z.T...Y_2.O_{\epsilon}$ 、 $C.e.O_{\epsilon}$ 、 $N.b._{\epsilon}O_{\epsilon}$ 、 $T.i.O_{\epsilon}$ 、 $Z.r.O_{\epsilon}$ 、 $H.t.O_{\epsilon}$ 、 $S.i.O_{\epsilon}$ 、 $S.i.O_{\epsilon}$ 、 $S.i.O_{\epsilon}$ 、 $S.i.O_{\epsilon}$ 、 $S.i.O_{\epsilon}$ 、 $S.i.O_{\epsilon}$ および $S.i._{\epsilon}N_{\epsilon}$ からなる群より選択される1または2.14 上より成ることが好ましい。

【0018】前記第2電極は金属膜 高融点金属膜および導電性酸化膜からなる群より選択される1もしくは2以上より成ぶか、またはシリコン系物質より仕事関数が大きい物質膜と不純物がドービングされたホリシリコン膜とが順次形成された二重膜であることが好ましい。

【 0 0 1 9 】 前記金属膜はA 1 、N i 、C o 、C u 、M o 、R h 、P d 、S n 、A u 、P t 、R u および I r からなる群より選択されて成り。 前記高融点金属膜はT i T i N T i A i N、T a N、T i S i N、W N、W b N、C o S i および W からなる 群より選択されて成

り、前記導電性酸化膜はRu〇g、RhOgおよびTrO 。からなる群より選択されて成ることが好ましい

【0020】前記第1電極を形成する段階後、前記第1電極上に前記誘電体膜の形成を容易にする安定化膜をさらに形成することが好ましい。

【 0 0 2 1 】前記安定化膜はシリコン酸化膜、シリコン 窒化膜区はこれらの複合膜であることが好ましい。

【00022】前記誘電体膜は原子層蒸着法により形成することが好ましい。

【0023】前記原子層素着法はチャンパーに反応ガス とパージングガスとを順次供給する方法であることが好ましい。

【10024】前記誌電体膜を形成する段階後、後熱処理をすることが好ましい

【10025】なお、上記発明をキャパシクに適用するときは、前記第1電極及び第2電極は下部電極及び上部電極になり得る。また、上記発明をトランジスクに適用するときは、前記第1電極及び第2電極はシリコン基板及びゲート電極に成り得る。

[0026]

【発明の実施の形態】以下、添付した図面を参照して本 発明の望ましい実施形態を詳細に説明する。なお、本発 明の半導体素子は、シリコン系物質で構成された第1電 極と、前記第1電極上に反応物を順次供給して形成され た誘電体膜と、前記誘電体膜上に形成された、前記シリコン系物質で構成された第1電極より仕事関数が大きい 第1電極とを含んで成ることを特徴とする半導体素子で あるが、キャパシタに適用されるときは、キャパシタの 下部電極が前記第1電極に対応し、キャパシタの上部電 極が前記第2電極に対応する。また、トランジスタに適 用されるときは、シリコン基板が前記第1電極に、ゲー ト絶縁膜が前記導電体膜に、ゲート電極が前記第2電極 にそれぞれ対応する。

【10027】図1は本発明の半導体素子の第1の実施形態を示した断面図である。

【0028】図1においてはキャパシタ構造を有する半導体素子を例に挙げて説明するが、上述したようにトランジスクなど他の半導体素子にも応用可能なことはもちろんである。図1の半導体素子は第1電板として例えばシリコン基板などの半導体基板31上にキャパシタの下部電板33と、誘電体膜37と、第2電板としてキャパンタの上部電極39とを含む。図1で、32は層間絶縁膜を示す。

【00029】下部電極33は三次元構造を作りやすい。 リコン系物質、例えば構やボロン等の不純物がトーピン グされたポリシリコン膜で構成される。

【10030】誘電体膜37は下部電極上33に反応物を順次供給して形成され、原子層素着法で形成することが好ましい。反応物とは誘電体膜を形成するために供給される物質をいい、例えばアルミニウム酸化物からなる誘

電体膜を形成するときには、TMA [A1 (C $[H_{*}] = [A + (CH_{*}) + CH_{*} + A + CH_{*} + \Delta + CH_$ ニウムが含有された反応物をチャンハーに供給して不活 性ガスでパージした後、 $H(O), N_2O, NO_2, O_3$ など の酸化ガスを供給して不活性ガスでハージングするサイ クルを繰り返す方法を使用できる。原子層蒸着法として は原子層エピクキシー(Atomic Layer E pitaxy)。サイクリック化学蒸着法(cycli c CVD)、ディジタル化学蒸着法(digital CVD)、AICVDなど各種蒸着技術を使用でき る。また、原子層蒸着法はチャンパーに反応ガスとパー ジングガスとを)順次供給する方法を用いることが好まし い。これによりステップカバレージが良好になる。誘電 体膜37はアルミニウム酸化物、アルミニウム水酸化 物、TagOn、BST (BaSrTiOg)、SrTi O_{s} , PbTi O_{s} , PZT (PbZr_xTi₁₊₃ O_{c}) PLZT (LaでドーピングされたPZT)、 Y_*O_{δ} 、 \texttt{CeO}_1 , $\texttt{Nb}_1\texttt{O}_2$, \texttt{TiO}_1 , \texttt{ZrO}_2 , \texttt{HfO}_1 , Si O_2 、SiNおよびSi $_2$ N₄からなる群より選択される。 1または2以上から構成されることが好ましい。

【ロロ31】上部電極39はシリコン系物質で構成され た下部電極より仕事関数が大きい物質で構成される。上 部電極は金属膜、高融点金属膜、および導電性酸化膜が らなる群より選択される1もしては2以上より成るか。 または前記シリコン系物質より仕事関数が大きい物質膜 とリンやボロンなどの下純物がドービングされたボリシ リコン膜とが順次形成された三重膜であることが好まし い。具体的には、金属膜としてはAI、Ni Co.C u, Mo, Rh. Pd. Sn. Au, Pt. Ru, Ir の金属膜、高融点金属膜としてはTi、TiN」TiA IN, Tan, Tisin, WN, WBN, Cosix はWの金属膜、導電性酸化膜としてはRuのj、Rhのj スは1 r O からなる膜が挙げられる。また「重膜とし ては、AIなどの前記金属膜。TiNなどの高融点膜ま たはRuO。などの導電性酸化膜と不純物がトーヒング されたポリシリコン膜の三重膜が挙げられる。

【0032】このように上部電極39の仕事関数を、下部電極33より大きくすることにより、後述するように下部電極33から上部電極39へ流れる電流量を少なくして誘電体膜の絶縁特性を向上させ得る。

【0033】さらに、本発明の半導体素子はキャパシタの下部電極33上に、下部電極の表面を親水性させて前記誘電体膜37の形成を容易にする安定化膜35を形成することが好ましい。例えば、前記安定化膜35は原子層蒸着法を用いて誘電体膜を形成する段階において、下部電極33上に供給される反応物が親水性物質の場合、前記下部電極33の表面を親水性化させる親水性膜、具体的にはシリコン酸化膜、シリコン窒化膜ではこれらの複合膜が形成されていることが好ましい。

【0034】図2は本発明の半導体素子の第2の実施形

態を示した断面図である

【①0000】本発明の第2の実施形態の半導体素子はトランジスタ構造である。即ち、本発明の半導体素子は第1電極として燐ー砒素、ボロン・ファ素などの不純物がドービングされたシリコン基板の1と、誘電体膜としてゲート絶縁膜の02と、第2電極としてゲート電極の7とを備える。

【 1036】即ち、本発明の第22実施刑態の半導体素子は第1の実施刑態と比較すると、シリコン基板も1が下部電極33に対応し、ゲート電極67が上部電極39に対応するものである。【 12で、参照番号62は不純物ドービンが領域であって、ソース又はドレーン領域を示す。

【11037】ゲート絶縁膜もらは反応物を順次供給する方法で形成され、原子層蒸着法で形成することが好ましい。原子層蒸着法は上記説明したものが使用でき、チャンパーに反応ガスとパージングガスとを順次供給する方法を用いることがより好ましい。ゲート絶縁膜もらを原子層蒸着法により形成することにより、ステップカバレン特性が優秀なものとなる。前記ゲート絶縁膜もらはアルミニウム酸化物。アルミニウム酸化物。アルミニウム水酸化物。Ta $_2$ O。、BST、SrTiO。PbTiO、PZT、FLZT、Y $_2$ O。CeO。、Nb $_2$ O。、TiO。、ZrO。 HfO。、SiO。SiNむよびSiN。からなる群より選択される1または2以上より構成されることが好ましい

【0038】前記ゲート電極67はシリコン系物質で構成されたシリコン基板61より仕事関数が大きい物質膜で構成される。前記ゲート電板67は第1の実施形態における上部電極と同様の物質からなることが好ましく。例えば、A1 Ni Co Cu Mo Rh、Fd Su Au、Pt、Fu Irの金属膜。Ti、Ti N、Ti A1N TaN Ti Si N、WN WEN Co Si もしくはWの高融点金属膜。Ru O」、Eh O」 又はIrのよび導電性酸化膜もしくはこれらの組合せより成るか。またはシリコン系物質より仕事関数が大きい物質膜と不純物がドービングされたボリシリコン膜とが順次形成された工重膜で構成されることが好ましい。工動膜としては、Ti N膜と不純物がドービングされたホリシリコン膜の工重膜が挙げられる

【ロ039】このようにゲート電極67がシリコン基板61より仕事関数が大きくなれば、後述するようにシリコン基板61からゲート電極67へ流れる電流量を少なくできるので、ゲート絶縁膜65の絶縁特性を向上させ得る。

【0040】本発明の半導体素子はシリコン基板61上に前記ゲート絶縁膜65の形成を容易にするための安定化膜63 具体的にはシリコン酸化膜。シリコン窒化膜スはこれらの複合膜が形成されていることが好ましい。例えば、前記安定化膜63は原子層素着法を用いて誘電

体膜(ゲート絶縁体膜)を形成する段階において シリコン基板 6.1 上に供給される反応物が親水性物質の場合 (ご前記シリコン基板 6.1 の表面を親水性化させる親水性膜であることが対象しい

【り041】以下では説明の便宜上、キャバンタ構造を示す第1の実施形態を参照として誘電体膜の絶縁特性について説明するが。第2の実施形態のトランジスタ構造 同様に説明が適用できる。即ち、キャバンタの「部電極はトランジスタのンリコン基板に対応し、キャバンタの誘電体膜はゲート絶縁体膜に対応し、キャバンタの上部電極はトランジスタのゲート電極に対応する

【10042】[4] 3及び[4] 4は各々従来のキャバシタ及び [4] 1のキャバンタ障壁高さ(barrier Leig ht)と等価回路とを概略的に示した[4]面である

【①043】具体的には、図3は従来のキャバシタ障壁 の高さ及び等価回路を示した図面である。図3の従来の キャバンタは上部むよび日部電板を全て不純物がドービ ングされたホリシリコン膜で構成し、原子層蒸着法を用 いて誘電体膜をいり入厚さのアルミニウム酸化膜で構成 した場合(以下、SISキャパシクと称する)である。 [羽4は[羽1のキャパンタの障壁高さ及び箬価回路を示し た[羽面である。[羽4のキャバシクは下部電極を、シリコ ン系物質膜である不純物がドービングされたボリシリコ ン 膜とし、原子層蒸着法を用いて誘電体膜をもり 4 厚さ のアルミニウム酸化膜とし 上部電極は前記下部電極よ り仕事関数が大きいTiN膜で構成した場合(以下、M ISキャパシタと称する)である。本発明のMISキャ パシタにおいては、上部電極をTiN膜と不純物がドー ピングされたポリンリコン膜で構成された三重膜で構成 することもでき、この場合は不純物がドーピングされた ボリンリコン膜により半導体素子の表面抵抗を調節する ことができる。

【 0 0 4 4 】 図 3 及び図 4 て 上部電極に正方向のバイアスが印加された時 下部電極に存在する電子は、初期障壁 a を通過するための第1抵抗成分 1 1 と、誘電体膜自体の第2抵抗成分 4 3 を通過して上部電極へ移動する

【10045】ところで、「図4の本発明のキャパシクにおいては上部電極に正バイアス電圧が印加された時、電子は初期障壁 a を通過した後、障壁がより高い上部電極に向かって移動する。この際、下部電極と上部電極との障壁の差b₂ = a により生じる傾斜は結局電子の流れを阻止する第3抵抗成分45として作用して、電子が下部電極から上部電極へ流れることを妨害するので、誘電体膜の絶縁特性が向上する

【0046】また。上部電極に負バイアス電圧が印加されば、初期障壁 bj. bcによる第4抵抗成分47a、47bが生じ、電子が上部電極から下部電極へ移動しにくくなる。特に 【44の本発明キャハンクの初期障壁高さ b は、図3の従来のキャハシタの初期障壁高さ b より

さらに高いので、本発明の第4抵抗成分47bが従来の 第4抵抗成分47aより大きくなる。

【0047】図5は従来のSISキャバンタ及び本発明のMISキャバシタの電圧による漏れ電流密度を示したグラフであり、図6は従来のSISキャバシタ及び本発明のMISキャパシタの障壁高さを示したグラフであった。

【0048】 図Fに示したように一般的な半導体を子で許容できる漏れ電流密度1E - 7A - c mi に関してみれば、本発明のMISキャパシタは従来のSISキャパシタより約0.9 V大きい離陸点を示す、すなわち漏れ電流密度が1E - 7A - c mi Vを超える電圧が約0.9 V大きい

【10049】このような現象は到4及び目のに示す下部電板と上部電極との障壁高さに起因する。図6で、X軸は障壁エネルギーを示し、Y軸は障壁高さを示す。Jmaxは125ででの臨界電流密度を示す。図6に示すように。正パイアス電圧でのビーク点は障壁エネルギーを示すが、従来のSISキャパンクは1、42eVを示し、本発明のMISキャパンクは2、35eVを示す

【10050】このように従来のSISキャパシクと本発明のMISキャパシクとには障壁高さ差がり、93eVを示し、前記障壁高さ差は図4に説明した障壁高さ差した。 aと一致する。従って、本発明のMISキャパシクは前記障壁高さ差の分だけ従来のSISキャパシクは前記障壁高さ差の分だけ従来のSISキャパシクより離陸点が大きくなる。言い換えれば、本発明のMISキャパシクは従来のSISより誰容漏れ電流密度で約り、のV程度さらに耐えられるので、誘電体膜の厚さを縮められ。これによりキャパシタンスを増加させ得る

【0051】 図7及び図8は各で本発明のMISキャパシク及び従来のSISキャパシタにおいて電圧および誘電体膜厚さを変化させたときの漏れ電流管度を示したグラフである。

【0052】具体的には、電圧1、2Vのときの滞れ電流密度が約1E~7という一般的な基準値を示すためには、本発明のMISキャバシクの場合は酸化膜の厚さが28Aであり、従来のSISキャバンクの場合は41Aである。本発明のMISキャパシタの場合に膜厚を薄くできるのは、前述したように本発明のMISキャバシタが約0、9Vの離陸点マージンを持つからである。

【0053】図9は図1に示したキャパシタの誘電体膜を原子層蒸着法で形成した場合の、各反応物の供給及びパージング過程を示したグラフであり、図10は原子層蒸着法により形成された誘電体膜の均一度を示したグラフであり、図11は原子層蒸着法により形成された誘電体膜のNPSピーク値を示した図面である。

【1) (1) 5-4 】本実施形態では、本発明のキャパシタ誘電体膜はステップカバレーシ特性に優れた原子層蒸着法で 形成し、誘電体膜をアルミニウム酸化膜で形成する場合 を例にとって説明する。原子層素着法は図9のようにチャンパーにアルミニウムが含有された反応ガス(反応物)を供給した後、不活性ガスでパージした後、再び酸化ガスを供給して不活性ガスでパージするサイクルを反復する蒸着法を用いた。従って、本発明の原子層蒸着法は原子層エピククシ」サイクリック化学蒸着法。ディジャル化学蒸着、AICVDを含む

【0.055】より詳しく説明すれば、図9.0よっに半導体基板。例えばシリコン基板上にTMA 「A1(C) 日 $_{0}$)。、A1(C) 日 $_{0}$ とこれた反応物をチャンパーに供給して不活性ガスでパージした後、 H_{1} の、 N_{1} の、 N_{1} の。などの酸化ガスを供給して不活性ガスでパージンクするサイクルを数回反復することによりアルミニウム酸化膜を形成する。即ち、アルミニウムが含有された第1反応物と、酸化ガスの第2反応物を順次に供給することによりアルミニウム酸化膜を形成する。

【①056】本実施形態ではアルミニウムが含有された反応物はTMAを使用し、酸化ガスをH₁ のかえとして使用して得られたアルミニウム酸化膜は図1 0に示すように測定位置に対する均一度が優秀であった。図1 0で、測定点は半導体ウェーハの中心の1点。半導体ウェーハ中心を基準に1、75インチ(4、45cm)の半径を有する円で90度間隔に4点の計9点である円で90度間隔に4点の計9点である

【①057】また、アルミニウム酸化膜をN線電子が光法(NFS)を測定したところ、図115よび図1日に 示すようにA1一〇及び〇一〇ピークのみ示され、酸素 とアルミニウムとのみから成ることが示唆された。な お [図11及び図12で、X軸は結合エネルギーであ り Y軸はカウントを示す

【①058】続いて 本発明に係るキャパシタの製造方法を説明する 説明の客場のため、キャパンタの製造方法を例にとって説明するが トランジスタその他の半導体素子に以下の製造方法が適用できることはもちろんである。また、下部電極などの製造には各種公知の技術を用いることができる

【① 0 5 9 】 [図1 3 は下部電極 3 3 及び安定化膜 3 5 を 形成する段階を示す

【①050】まず、半導体基板、例えばシリコン基板上にコンタクトホールを有する層間絶縁膜32を形成する。その後、前記層間絶縁膜32が形成された半導体基板31上に前記コンタクトホールを通じて前記半導体基板31と接続する下部電板33を形成する。特に、本発明の下部電極33は不純物がドービングされたポリシリコン膜のようなシリコン系物質膜で形成するので多様な3次元構造で形成できる。

【0061】次に、前記下部電極上に誘電体膜を容易に 形成するために前記下部電極33表面に安定化膜35を 1~40Aの厚さで形成することが好ましい。前記安定化膜35はRTP(Rapid Thermal process)アニーリング工程ではフラズマ工程などの工程。またはシリコン及び窒素が含まれた反応物を用いて、プロロC、3時間処理することにより窒素系ガスにより構成されたシリコン窒化膜で形成することができる。人。前記安定化膜35は酸素系ガスを用いてアニーリング。熱紫外線処理ではコラスマ処理してシリコン酸化膜で形成することもできる。例えば、窒素源としてアンモニアガス(NH)を用いていの物程度RTP又は450でで3分間紫外線すどン処理した。

【ロ062】ここで、図15を用いて安定化膜35の役割に対して説明する 図15は本発明のMISキャハンクにおいて下部電極の表面に安定化膜が形成される場合 a 2形成しない場合りとのアルミニウム酸化膜のサイクル当たり厚さを示したグラフである

【00063】安定化膜35は後工程である誘電体膜形成時、誘電体膜を安定に形成させる役割を果たす。即ち、不純物がドービングされた下部電極、例えばボリシリコン表面は通常疎水性状態なので、酸化ガスの水蒸気を用いて誘電体膜を形成する時、疎水性の下部電極33上ではアルミニウム酸化膜を安定に形成できない。即ち、[2] 15のもに示したように安定化膜35を形成しなければ、10サイクルの潜伏期を経た後、アルミニウム酸化膜が成長する。しかし、安定化膜35を形成すれば、下部電極33の表面が親水性に変質する。このため、図15のaで表示したように潜伏期を経ず直ちにアルミニウム酸化膜が形成できるため安定にアルミニウム酸化膜が

平成される。本実施形態では安定化膜35を形成したが、必要に応じては安定化膜を形成しない場合もある 【+006-4】【図1.4は誘電体膜37を形成する段階を示す。

【10065】例えば、前記下部電極33上にアルミニウム源及び酸化ガスを順次チャンパーに注入して原子サイブ程度厚さ、例えば約0.5~100A程度の厚さのアルミニウム酸化膜を形成する。以後、前述したような原子サイズ程度の厚さのアルミニウム酸化膜を形成する過程を反復して約10~300A程度の厚さのアルミニウム酸化膜からなる誘電体膜37を形成する。このように肝成される誘電体膜37は原子層素着法の工程特性上、ステップカバレーンが非常に良いので好ましい。例えば、アスペクト比が与:1の構造の場合はステップカバレージを98%以上にすることができる。

【0.066 】誘電体膜 3.7 を形成した後、不純物の除去。誘電体膜の緻密化及び優れた化学量論的を有する誘電体膜を得るために後熱処理をすることが好ましい。処理方法としては、紫外線 4.7 と処理。窒素アニール、酸素アニーリング。ウエット酸化、 N_1 、 NH_1 、 O_1 、 N_2 のなどの含酸素がスまたは含窒素がスを用いたRTP又は真空アニーリングを用いられる。処理条件は、本処理の目的が得られるものであれば特に限られるものではないが、例えば、9.0 ① での温度での3 時間の処理が挙げられる。機つかい処理を実施した結果を下記の表に示す。

【0067】 【表1】

誘電体膜 厚さ(A)	酸素アニーリング	紫外線オゾン 処理	酸素急速 熟処理	窒素アニーリング
28	0.7(28.6)		0.45(27.6)	0.9(28.0)
31	1.25(30.9)	1.55(31.2)	1.30(30.2)	1.6(30.3)
33	1.8(33.1)	2.05(33.6)	1.85(32.5)	2.1(32.6)

【0068】表上で一酸素アニーリングは750でで3 の分間実施し、紫外線オブン処理は300でで20mw attのエネルギーで10分間実施し、酸素RTPは7 50でで3分間実施し、窒素アニーリングは750でで 3分間実施した。そして一前記表1の値はセル当たり1 するの電流を流した際にかかる電圧値であり、括弧内の 数字は後熱処理した後の誘電体膜の厚さを示す。表1に 示すように一紫外線オブン処理と窒素アニーリングした サンブルが電圧値が高いことから優れていることがわか る。なお、本実施用態では誘電体膜形成後、後熱処理を 遂行したが、遂行しない場合もある。

【0069】次に 図1に示したように誘電体膜37上に上部電極39を形成する。前記上部電極39は前述したようにシリコン系物質で構成された下部電極より仕事関数が大きい物質膜で構成される。上述したように、前記上部電極39はA1、N1、Co、Cu、Mo、R

h Pd. Sn. An、Ft、Ru、Irなどの金属膜。Ti、TiN。TiAIN、TaN、TiSiN、WN、WBN。CoSi、Wなどの高融点金属膜、Ruの $_2$ 、Rhの。 Irの $_2$ などの導電性酸化膜又はこれらの組合せより成るか。またはシリコン系物質より仕事関数が大きい物質膜と不純物がトーピングされたボリシリコン膜とが順次に形成された二重膜で構成することが好ましい。本実施形態では上部電極をTiN膜と不純物がドーピングされたボリシリコン膜の二重膜とで形成することが特に好ましい。

【0070】誘電体(ゲート絶縁膜)、第1電極(下部電極、シリコン基板)、第2電極(上部電極、ゲート電極)としては上述したものが同様に使用できる。

【0071】以上、実施形態を通じて本発明を具体的に 説明したが、本発明はこれに限られるものではなく。本 発明の技術的思想内で当分野に通常の知識によるその変 形や改良が可能である。

[0072]

【発明の効果】前述したように、本発明の半導体素子は一般に使用されるシリコン系物質膜。例えば不純物がドービングされたボリシリコン膜を下部電極として採用する時、順次供給して形成された誘電体膜と、前記下部電極より仕事関数が大きい物質膜からなる上部電極とて構成する。このような構成をとることにより、誘電体膜の絶縁特性を向上させられ、キャパシタ構造ではキャパシクンス値を高められる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の半導体素子の第1の実施形態を示した断面図である。

【図2】 本発明の半導体素子の第2の実施形態を示した断面図である。

【図3】 従来のキャパシタ障壁高さと等価回路とを概略的に示した図面である。

【図4】 図1のキャバシク障壁高さと等価回路とを概略的に示した図面である。

【図5】 従来のSISキャパンク及び本発明のMISキャパンタの電圧と漏れ電流密度との関係を示したグラフである。

【図61】 従来のSISキャパシク及び本発明のMIS キャパンクの障壁エネルギーを示したグラフである。

【図7】 本発明のMISキャパシタにおける電圧、漏れ電流密度および誘電体膜厚さとの関係を示したグラフである。

【図8】 従来のSISキャパシクにおける電圧 漏れ電流密度および誘電体膜厚さとの関係を示したグラフである。

【図9】 図1に示したキャバシクの誘電体膜を原子層 蒸着法に形成する時 各反応物の供給及びパージング過程を示したグラフである。

【図10】 原子層素着法により形成された誘電体膜の 均一度を示したグラフである。

【図11】 原子層蒸着法により形成された誘電体膜の XPSピーク値を示した図面である。

【図12】 原子層蒸着法により形成された誘電体膜の XPSピーク値を示した図面である。

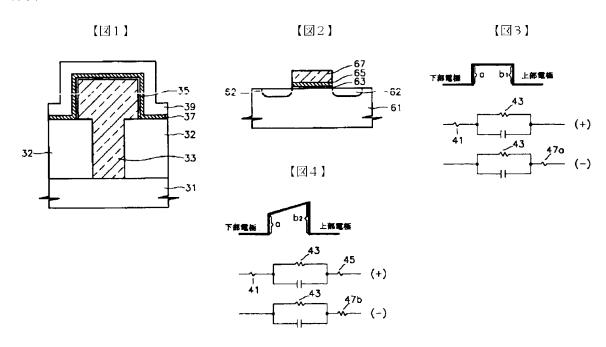
【図13】 図1に示した半導体素子のキャパシクの製造方法において、安定化膜が形成された段階を示す断面図である。

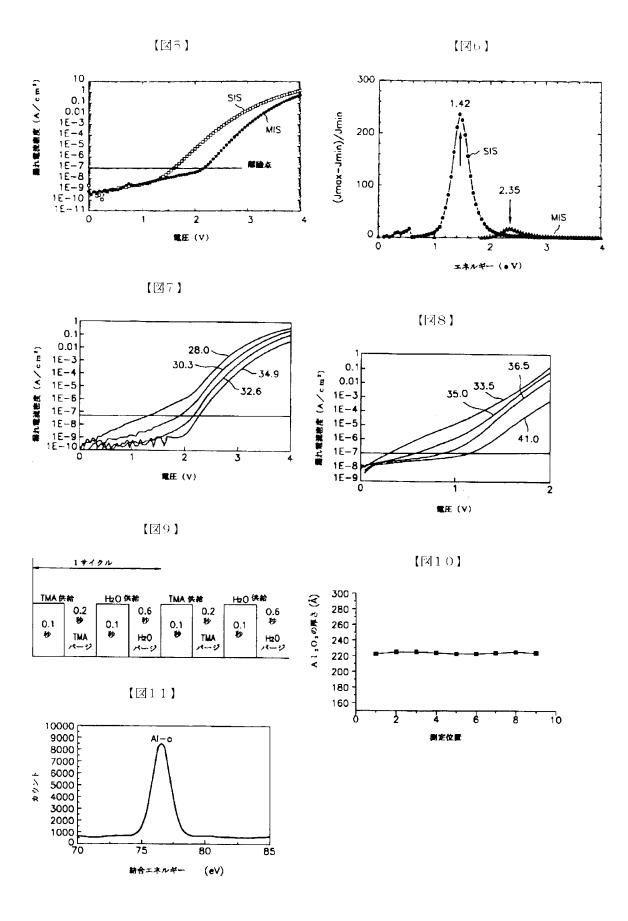
【図14】 図1に示した半導体素子のキャパシタの製造方法において、誘電体膜が形成された段階を示す断面図である。

【図15】 本発明のMISキャパシタにおいて下部電板の表面に安定化膜が形成される場合aと形成しない場合bとのアルミニウム酸化膜のサイクル当たり厚さを示したグラフである。

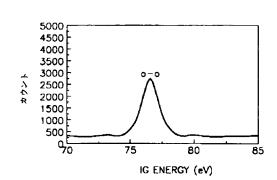
【符号の説明】

- 3.1 半導体基板
- 3.2 層間絶縁膜
- 3.3 下部電極
- 3.5 安定化膜
- 37 誘電体膜
- 3.9 上部電極
- 61 シリコン基板
- 65 ゲート絶縁膜
- 67 ゲート電極

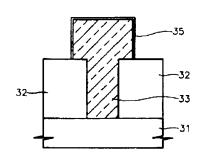




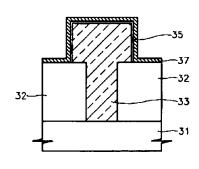




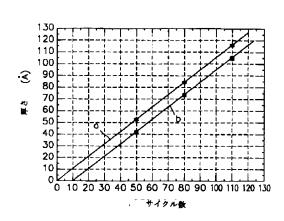
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

HO1L 27/108 21/8242 29/43 FΙ

テーマコード(参考)

HO1L 27/10 29/62

651

G

(72)発明者 朴 泳 旭

大韓民国京畿道安養市東安区葛山洞1115番 地 セムマウルアパート301棟703号

(72)発明者 李 相 ▲忍▼

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘2洞 韓国1次アパート104棟706号

(72)発明者 張 允 僖

大韓民国ソウル特別市江南区大峙洞 銀馬 アパート28棟905号

(72)発明者 李 鍾 鎬

大韓民国京畿道軍浦市光亭洞 漢陽木蓮ア パート1213棟901号 (72)発明者 崔 城 ▲済▼

大韓民国ソウル特別市瑞草区瑞草洞 振興 アパート 1 棟505号

(72) 発明者 李 承 桓

大韓民国ソウル特別市瑞草区方背2洞 ムシゲアパート2棟907号

(72) 発明者 林 載 順

大韓民国ソウル特別市中浪区墨 1 洞122 - 47番地 - 天池ビラー - ビー01号

(72)発明者 李 周 ▲遠▼

大韓民国京畿道水原市八達区仁渓洞158-30番地 鮮京2次アパート201棟505号